

⑨日本国特許庁

⑩特許出願公開

公開特許公報

昭53-133429

⑪Int. Cl. <sup>2</sup>	識別記号	⑫日本分類	庁内整理番号	⑬公開 昭和53年(1978)11月21日
G 03 C 1/72		103 B 1	6715-27	
B 41 M 5/00		116 A 415	7267-27	発明の数 2
G 03 F 7/02		99(5) C 3	7113-57	審査請求 未請求
G 03 H 1/00		59 G 4	6507-57	
H 01 L 21/312		103 K 0	6805-27	(全 24 頁)
H 05 K 3/06		104 G 0	7448-23	

⑭輻射線感受性コピー組成物及びレリーフ像の  
形成法

ドイツ連邦共和国ケーニツヒシ  
ユタイン・アム・エルトペーア  
シユタイン28

⑮特 願 昭53-49196

⑯出 願 人 ヘキスト・アクチエンゲゼルシ  
ヤフト

⑰出 願 昭53(1978)4月24日  
優先権主張 ⑱1977年4月25日⑲西ドイツ国  
(DE)⑳P2718254.3

ドイツ連邦共和国フランクフル  
ト・アム・マイン80

㉑発 明 者 ユルゲン・ザンダー  
ドイツ連邦共和国ケルクハイム  
・ペルリナー・リンク27

㉒代 理 人 弁護士 ローランド・ゾンデル  
ホフ

外1名  
最終頁に続く

同 ゲルハルト・ブール

明 細 書

1 発明の名称

輻射線感受性コピー組成物及びレリーフ像の  
形成法

2 特許請求の範囲

1. 主成分として、

- 化学線の作用下で酸を形成する化合物と
- その主鎖中に繰返しアセタール又はケ  
タール部分を有し、現像液中でのその溶解  
度が酸の作用によつて上昇する有機重化合  
合物

とを含有するコピー組成物において、上記有  
機重化合物のアセタール部分又はケタール  
部分のアルコール成分の各α-炭素原子が脂  
肪族である輻射線感受性コピー組成物

- 重化合物の主鎖が繰返しアセタール部分  
又はケタール部分を平均して少なくとも3個  
含有する特許請求の範囲第1項記載のコピー  
組成物

- 重化合物のアルコール成分が少なくとも

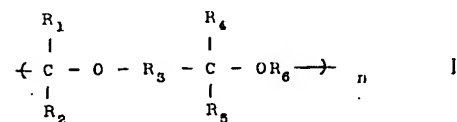
2 価のアルコールである特許請求の範囲第1  
項記載のコピー組成物

- 重化合物のアルコール成分が2～18個  
の炭素原子を含有する特許請求の範囲第1項  
記載のコピー組成物

- 重化合物のアルコール成分がヒドロキシ  
アルキルエノールエーテルのヒドロキシア  
ルキル基から誘導される特許請求の範囲第1項  
記載のコピー組成物

- 付加的に重合体結合剤を含有する特許請求  
の範囲第1項記載のコピー組成物

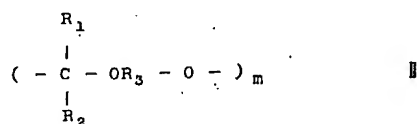
- 重化合物が一般式 I :



〔式中：nは1～40の整数を表わし、R<sub>1</sub>  
及びR<sub>4</sub>はH原子、アルキル基又はアリール  
基を表わし、R<sub>3</sub>及びR<sub>6</sub>はアルキレンオキ

ン基を表わし、 $R_2$  及び  $R_5$  はアルキル基又はアリール基を表わし、基  $R_1$ 、 $R_2$  及び  $R_3$  の中の2個と基  $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  の中の2個が場合により結合して置換又は不置換環を形成するか、又は  $R_5$  及び  $R_6$  がアルキレン基を表わし、 $R_2$  及び  $R_5$  がアルコキシ基を表わして  $R_3$  又は  $R_6$  と一緒に置換されていてもよい環を形成し、 $R_3$  は  $R_4$  と又  $R_1$  は隣接単位の  $R_6$  とそれぞれ結合して置換又は不置換環を形成する)に相当する単位を含有する特許請求の範囲第1項記載のコピー組成物

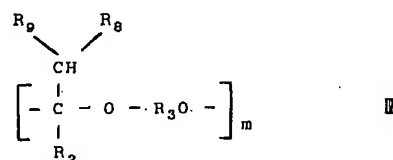
8. 重合化合物が一般式Ⅱ：



〔式中： $m$  は2～80の整数を表わし、 $R_1$  はH原子又はアルキル基又はアリール基を表

わし、 $R_2$  はアルキル基又はアリール基を表わすか、又は  $R_1$  と  $R_2$  が一緒に置換されていてもよい環を形成し、 $R_3$  はアルキレン基を表わし、これは基  $R_1$  及び  $R_2$  のいずれかと結合して置換又は不置換環を形成することが出来る)に相当する繰返し単位を含有する特許請求の範囲第1項記載のコピー組成物

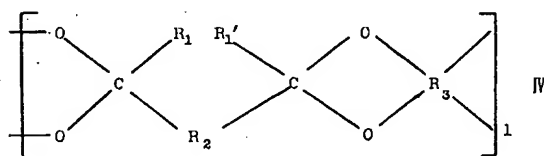
9. 重合化合物が一般式Ⅲ：



〔式中： $m$  は2～80の整数を表わし、 $R_2$  はH原子、アルキル基又はアリール基を表わし、 $R_3$  はアルキレン基を表わし、 $R_8$  及び  $R_9$  はH原子、アルキル基又はアリール基を表わし、これは相互に結合するか又はそのそ

れぞれが基  $R_2$  及び  $R_3$  のいずれかと結合して置換又は不置換環を形成することが出来る)に相当する繰返し単位を含有する特許請求の範囲第1項記載のコピー組成物

10. 重合化合物が一般式Ⅳ：



〔式中： $1$  は1～40の整数を表わし、 $R_1$  及び  $R_1'$  はH原子、アルキル基又はアリール基を表わし、これは相互に結合して置換されていてもよい環を形成することが出来る、 $R_2$  はアルキレン基又はアリレン基を表わし、 $R_3$  は4価の脂肪族基を表わし、その遊離原子価は5員環又は6員環が形成される様な距離で異なる炭素原子に結合している)に相当する単位を含有する特許請求の範囲第1項記

載のコピー組成物

11. 重合化合物が同じ分子内に式Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ又はⅣに相当する異なる単位を含有する特許請求の範囲第7項～第10項のいずれかに記載のコピー組成物

12. 支持体及び、主成分として

- 化学線的作用下で酸を形成する化合物及び
- その主鎖中に繰返しアセタール又はケタール部分を有し、現像液中でのその溶解度が酸の作用によつて上昇する有機重合化合物

を含有するレコーディング層とからなる輻射線感受性レコーディング物質を、現像液中での層の溶解度が上昇する程度に、化学線に像に合せて露光し、次いで層の照射部分を現像液を用いて除去することによりレリーフ像を形成するに当り、上記成分a)におけるアセタール部分又はケタール部分のアルコール成分の各 $\alpha$ -炭素原子が脂肪族である化合物b)

を使用することを特徴とするレリーフ像の形成法

### 3 発明の詳細な説明

本発明は主成分としてa) 化学線的作用下で酸を形成する化合物及びb) 現像液中でのその溶解度が酸の作用によつて上昇する有機重合化合物とを含有する新規輻射線感受性組成物に関する。

ポジティブ作業の感光コピー物質、すなわちそのコピー層が露光域中で可溶性になる物質は公知である。なかんずく、 $\alpha$ -キノンジアジドをベースとするポジティブ作業のコピー組成物は実際に使用されて来た。

これらのコピー物質の感光度はしばしば不充分である。感光度は接触作用の感光系を使用することにより増加させることが出来る。それともこの場合には量子収量が1よりも大きくなるからである。この様にして光分解により生成した酸の作用による二次反応の開始及びそれによる露光域の可溶化の公知の原理が最近ポ

ジティブ作業系のために利用されている。これらの物質の中で光化学的に生成した強酸は低分子量又は高分子量アセタール及び、ヒドロキシル-又はアミン成分として芳香族化合物を含有するO,N-アセタールを分解するために(米国特許明細書第3779778号)又はオルトエステル及びアミドアセタールを分解するために(西ドイツ国特許公開公報第2610842号)用いられる。

更に光化学的酸生成剤とある一定のポリアルデヒド及びポリケトンとの組合せも露光後に可視像を生じさせるポジティブ作業のコピー組成物として提案された(米国特許明細書第3915704号、同第3915706号、同第3917483号及び同第3932514号)。

しかしこれらの組成物には次の様な欠点がある。すなわちレコーディング物質の質を決定する重要な成分としてのポリアルデヒド及びポリケトンは実際の要求に適合させる様にその性質を変化させることが容易に出来ない。

又上記のアセタール及びO,N-アセタールを含有するコピー組成物の実際の感光度はその接触作用にもかかわらず十分でない。その上上記のアセタール、O,N-アセタール及び $\alpha$ -エステルの多くのものは取得が容易でない。

本発明の課題は化学線、特に短波光及び電子ビームに対して高感度を有し又容易に取得出来る新規のポジティブ作業感光性コピー組成物を提供することである。

本発明は主成分としてa) 化学線的作用下で酸を形成する化合物及びb) その主鎖中に繰返しアセタール部分又はケタール部分を有し、現像液中でのその溶解度が酸の作用によつて上昇する有機重合化合物とを含有する輻射線感受性コピー組成物に関する。本発明によるコピー組成物は有機重合化合物のアセタール部分又はケタール部分のアルコール成分の各 $\alpha$ -炭素原子が脂肪族であるという特徴を有する。

本明細書中で"化学線"という語はそのエネルギーが少なくとも短波可視光線のそれと同様

である輻射線を意味する。長波紫外線が特に適当であり、又電子ビーム及びレーザービームも適する。

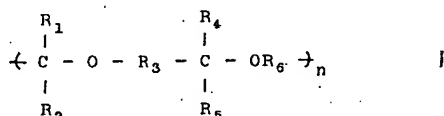
適当な液体现像剤は特に水溶液、有利には弱アルカリ性水溶液であるが、所望の場合には水又は水溶液と混合し得る有機溶剤を使用することも出来る。

"アルコール成分"という語は特に、アルコール、有利には多価アルコールから誘導される重合体の繰返し単位の部分を言う。しかしこの語は又、下記に詳述される様に、ヒドロキシアルキルカルボニル化合物の部分又はそれから誘導される1個以上のアルコールOH基を有する単位をも指す。

本明細書中で使用される意味での"アルコールOH基"はそれらの中1個だけが飽和脂肪族炭素原子に結合している基のみを指す。そのそれぞれがアセタール基又はケタール基のみの1個の炭素原子に結合している $\alpha$ 位における炭素原子にとつて重要なことは飽和脂肪族又はシク

ロ 脂肪族炭素原子であることである。

繰返しアセタール及び／又はケタール部分を有する重合化合物の中で、アルデヒド及び／又はケトン（又はその合成等価物）と二価アルコールとを重付加及び／又は重縮合条件下で反応させることにより得られるものが有利であり、下記的一般式Ⅰの単位を有する重合化合物が特に有利である：



〔式中：nは1～40、有利には1～20の整数を表わし、R<sub>1</sub>及びR<sub>4</sub>はH原子、アルキル基、有利には炭素原子数が1～12のもの、又はアリール基を表わし、R<sub>3</sub>及びR<sub>6</sub>は炭素原子数が少なくとも2、有利には2～18、最も有利には4～18のアルキレンオ

キシ基を表わし、R<sub>2</sub>及びR<sub>5</sub>はアルキル基、有利には炭素原子数が1～12のもの、又はアリール基を表わし、基R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>の中の2個及び基R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>の中の2個が相互に結合して置換又は不置換環を形成することが出来る；又はR<sub>3</sub>及びR<sub>6</sub>は炭素原子数が少なくとも2、有利には2～18、最も有利には4～18のアルキレン基を表わし、R<sub>2</sub>及びR<sub>5</sub>はアルコキシ基を表わし、これはR<sub>3</sub>及びR<sub>6</sub>と結合して置換又は不置換の有利には5～7員環を形成し、又R<sub>3</sub>はR<sub>4</sub>と又R<sub>1</sub>は隣接単位R<sub>6</sub>とそれぞれ結合して置換又は不置換環を形成することが出来る〕。

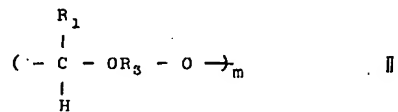
アリール基は炭素原子数が通常6～20の単核又は多核芳香族又は複素芳香族基であり、これはアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホニル基、アシル基又はカルブアルコキシ基で置換されていることが出来る。単核芳香族基、特にフェニル基が有利である。

アルキル基は場合により置換されているアリ

ール基、ハロゲン原子、シアノ基、エステル基、アリールオキシ基又はアルコキシ基により置換されていることが出来る、又エーテル基又はケト基を含有することが出来る有枝又は不有枝、飽和又は不飽和、環状又は開鎖状のものである。

有利なアルキレン基はエステル基、アルコキシ基又はアリールオキシ基で置換されていることが出来るか又はケト基を含有することが出来る飽和又は不飽和、有枝又は不有枝の脂肪族及びシクロ脂肪族基である。更に炭素鎖の個々の員をヘテロ原子、有利には酸素で置換することが出来る。いずれの場合にもすべてのアルキレン基の末端員は飽和脂肪族又はシクロ脂肪族炭素原子であるべきである。

式Ⅰに相当する単位を含有する重合化合物の中での特定グループはアルデヒド：R<sub>1</sub>CHO又はアセタール：R<sub>1</sub>CH(OR<sub>7</sub>)<sub>2</sub>とジオール：HOR<sub>3</sub>OHとを反応させることにより得られる一般式Ⅱ：



〔上記式中：mは2～80、有利には3～40の整数を表わし、R<sub>1</sub>はアルキル基、有利には炭素原子数1～12のもの、又はアリール基を表わし、R<sub>5</sub>はアルキレン基、有利には炭素原子数4～18のものを表わし、R<sub>7</sub>はアルキル基、有利には炭素原子数1～8のもの、特にメチル基又はエチル基を表わし、その他の点ではアリール基、アルキル基及びアルキレン基は上に定義した意味を有する〕の繰返し単位を含有する重縮合生成物である。

異なるアルデヒド又はアセタール及び／又はジオールを使用する場合には式Ⅱに相当する異なる単位が統計的配置で得られる。この統計的配置はアセタール形成成分の数及びその原子量に依存する。アセタールに比べてアルデヒドの

方が取得し易いためにポリアセタール形成成分としてはアルデヒドが有利である。アセタール製法の一般的説明は例えばホーベン・ワイル(Houben-Weyl)著"メト-デン デル オーガニッシェン ケミ- (Methoden der organischen Chemie)" 第IV/3巻に記述されている。

適当なアルデヒド又は出発物質として使用されるアセタールを誘導するアルデヒドの例としては以下の化合物が挙げられる: アセトアルデヒド、クロラル、エトキシアセトアルデヒド、ベンジルオキシアセトアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド及びジフェニルアセトアルデヒド、フェノキシアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、2-フェニル-及び3-フェニル-プロピオンアルデヒド、イソブトキシ-及びベンジルオキシビバリンアルデヒド、3-エトキシプロパナール、3-シアノ-プロパナール、n-ブタナール、イソ-ブタナール、3-クロル-ブタナール、3-メトキシ-ブタナール、2,2-ジメチル-4-シアノ-ブタナール、

デヒド、2-,3-及び4-フルオル-ベンズアルデヒド、2-,3-及び4-メチル-ベンズアルデヒド、4-イソプロピル-ベンズアルデヒド、3-及び4-テトラフルオルエトキシ-ベンズアルデヒド、1-及び2-ナフトアルデヒド、フルフラール及びチオフエン-2-アルデヒド。

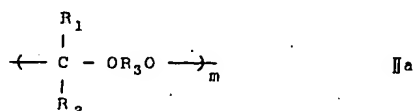
適当な二価脂肪族アルコールは例えば以下のものである: ペンタン-1,5-ジオール、n-ヘキサン-1,6-ジオール、2-エチル-ヘキサン-1,6-ジオール、2,3-ジメチル-ヘキサン-1,6-ジオール、ヘプタン-1,7-ジオール、シクロヘキサン-1,4-ジオール、ノナン-1,7-ジオール、ノナン-1,9-ジオール、3,6-ジメチル-ノナン-1,9-ジオール、デカン-1,10-ジオール、ドデカン-1,12-ジオール、1,4-ビス-(ヒドロキシメチル)-シクロヘキサン、2-エチル-1,4-ビス-(ヒドロキシメチル)-シクロヘキサン、2-メチル-シ

n-ペンタナール、2-及び3-メチル-ペンタナール、2-ブロム-3-メチル-ブタナール、n-ヘキサナール、2-及び3-エチル-ブタナール、4-メチル-ペンタナール、シクロペンタンカルブアルデヒド、n-ヘプタナール、シクロヘキサナール、1,2,3,6-テトラヒドロ-ベンズアルデヒド、3-エチル-ペンタナール、3-及び4-メチル-ヘキサナール、n-オクタナール、2-及び4-エチル-ヘキサナール、3,5,5-トリメチル-ヘキサナール、4-メチル-ヘプタナール、3-エチル-n-ヘプタナール、デカナール、ジシクロペンタジエンのモノオキシ合成生成物、ドデカナール、クロトンアルデヒド、ベンズアルデヒド、2-,3-及び4-ブロム-ベンズアルデヒド、2-,3-及び4-クロル-ベンズアルデヒド、2,4-ジクロル-及び3,4-ジクロル-ベンズアルデヒド、4-メトキシ-ベンズアルデヒド、2,3-ジメトキシ-及び2,4-ジメトキシ-ベンズアル

クロヘキサン-1,4-ジエタノール、2-メチル-シクロヘキサン-1,4-ジプロパノール、チオ-ジプロピレングリコール、3-メチル-ペンタン-1,5-ジオール、ジブチレングリコール、オキシビバリン酸-ネオペンチルグリコールエステル、4,8-ビス-(ヒドロキシメチル)-トリシクロデカン、n-ブテン-(2)-1,4-ジオール、n-ブト-2-イン-1,4-ジオール、n-ヘキス-3-イン-2,5-ジオール、1,4-ビス-(2-ヒドロキシエトキシ)-ブテン-(2)、n-キシリレングリコール、2,5-ジメチル-ヘキス-3-イン-2,5-ジオール、ビス-(2-ヒドロキシエチル)-スルファイド、2,2,4,4-テトラメチルシクロブタン-1,3-ジオール、ジ-,トリ-,テトラ-,ペンタ-及びヘキサエチレングリコール、ジ-及びトリプロピレングリコール及び平均分子量が200,300,400及び600のポリエチレングリコール。

一般式 I に相当する単位を含有する重合化合物の更に別の特定グループはケタール:

$R_1(R_2)C(OR_3)_2$  [式中:  $R_1$  及び  $R_2$  はアルキル基、有利には炭素原子数 1~12 のもの、又はアリール基を表わし、 $R_3$  はアルキル基、有利には炭素原子数 1~8 のもの、最も有利にはメチル基又はエチル基を表わす]とジオール:  $HOR_3OH$  [式中:  $R_3$  はアルキレン基、有利には炭素原子数 4~18 のものを表わす]との反応により得られる一般式 II a:



[式中:  $R_1$ 、 $R_2$  及び  $R_3$  は上記のものを表わし、 $m$  は 2~80、有利には 3~40 の整数を表わす]に相当する繰返し単位を有する重縮合生成物である。

$R_1$  及び  $R_2$  はその他に置換されていてもよ

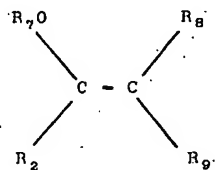
オン、ヘキサノール-3-オン、ペンタノール-3-オン、2-メチル-ブタノール-3-オン、2,2-ジメチル-ブタノール-3-オン、5-メチル-ヘプタノール-3-オン、オクタノール-3-オン、オクタノール-4-オン、オクタノール-2-オン、ノナン-2-オン、ノナン-3-オン、ノナン-5-オン、ヘプタノール-2-オン、ヘプタノール-3-オン、ヘプタノール-4-オン、ウンデカン-5-オン、ウンデカン-6-オン、ドデカン-2-オン、ドデカン-3-オン、ジノニル-ケトン、ウンデカン-4-オン、ウンデカン-2-オン、トリデカン-2-オン、トリデカン-3-オン、ドデカン-5-オン、ジオクチルケトン、2-メチル-オクタノール-3-オン、シクロプロピルメチルケトン、デカン-2-オン、デカン-3-オン、デカン-4-オン、メチル- $\alpha$ -ナフチル-ケトン、ジデシルケトン、ジヘプチルケトン、ジヘキシルケトン、3-フルオール-4-メトキシ-アセトフェノン、アセトフェノン、4-クロル-アセトフェノン、2,5-ジ

特開昭53-133429(6)  
い共通環の一部であることも出来る。アリール基、アルキル基及びアルキレン基は式 I に関連して定義されているものである。異なるケタール及び/又はジオールを使用する場合には、式 II a に相当する異なる単位が統計的配置で得られる。この統計的配置はケタール形成成分の数及びその原子量に依存する。出発化合物として使用されるケタールは式 II において定義されているアセタールと同様にして製造することが出来る。適当なジオールは例えば式 II に関連して挙げられているものである。

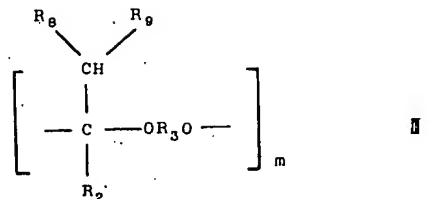
ケタールは例えば以下のケトンから誘導することが出来る: フェニルアセトン、1,3-ジフェニル-アセトン、2,2-ジフェニル-アセトン、クロル-及びブロムアセトン、ベンジルアセトン、ブタン-2-オン、ベンジル-プロピルケトン、エチルベンジルケトン、ベンジルメチルケトン、5-メチル-ヘキサノール-2-オン、2-メチル-ペンタノール-2-オン、2-メチル-ペンタノール-3-オン、ヘキサノール-2-

クロル-アセトフェノン、4-ブロム-アセトフェノン、2,4-ジメチル-アセトフェノン、2-,3-及び4-フルオールアセトフェノン、デソキシベンゾイン、2-,3-及び4-メチル-アセトフェノン、プロピオフェノン、2-ブロム-プロピオフェノン、4-フルオール-プロピオフェノン、4-メトキシ-プロピオフェノン、ブチロフェノン、4-クロル-ブチロフェノン、バレロフェノン、ベンゾフェノン、4-クロル-ベンゾフェノン、4,4'-ジクロル-ベンゾフェノン、2,5-ジメチル-ベンゾフェノン、3,4-ジメチル-ベンゾフェノン、2-及び4-フルオール-ベンゾフェノン、4-メトキシ-ベンゾフェノン、シクロヘキサノン、2-フェニル-シクロヘキサノン、2-,3-及び4-メチル-シクロヘキサノン、2,6-ジメチル-シクロヘキサノン、4-1-ブチル-シクロヘキサノン及び2-クロル-シクロヘキサノン。

一般式Ⅰに相当する単位を有する更に別の特定重合化合物はジオール： $\text{HOR}_3\text{OH}$ 〔式中： $R_3$ はアルキレン基、有利には炭素原子数4～18のものを表わす〕と式：



〔式中： $R_2$ はH原子、アルキル基、有利には炭素原子数1～12のもの、又はアリール基を表わし、 $R_7$ はアルキル基、有利には炭素原子数1～6のもの、特にメチル基又はエチル基を表わし、 $R_8$ 及び $R_9$ はH原子又はアルキル基又はアリール基を表わし、その場合有利には両基合計の炭素原子数が11より多くあるべきではない〕のエノールエーテルとを反応させることにより得られる一般式Ⅱ：



〔式中： $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_8$ 及び $R_9$ は上記のものを表わし、 $m$ は2～80、有利には3～40の整数を表わす〕の繰返し単位を含有する重付加及び重縮合生成物である。上記式中で $R_2$ と $R_8$ 、又は $R_2$ と $R_9$ 、又は $R_8$ と $R_9$ は置換されていてもよい共通環に属することも出来る。アリール基、アルキル基及びアルキレン基は式Ⅰに関連して定義されているものである。異なるエノールエーテル及び／又はジオールを使用する場合には、式Ⅱで表わされる異なる単位が統計的配置で得られる。

$R_2$ がH原子を表わすエノールエーテルはカルボニル基に対して $\alpha$ 位の飽和炭素原子に結合

している少なくとも1個の水素原子を有するアルデヒドであり、又 $R_2$ がH原子以外のものを表わすエノールエーテルはカルボニル基に対して $\alpha$ 位の飽和炭素原子に結合している少なくとも1個の水素原子を有するケトンである。上記した様にエノールエーテルは相当するカルボニル化合物の代りに出発物質として使用することが出来るから、その合成等価物と称することが出来る。更に別の合成等価物は例えばアルキン、例えばアセトアルデヒドの代りのアセチレンである。

適当なエノールエーテルは上記したアルデヒド及びケトンに上記の条件付きで相当するエノールエーテルである。その製法は例えばホーベン・ワイル(Houben-Weyl)第Ⅶ/3巻及び"リービツヒス アナレン デル ケミー(Liebigs Annalen der Chemie)" 1956年第81巻601頁に記述されている。

適当なジオールは例えば式Ⅱ及びⅡaに関連して挙げられているものである。

繰返しアセタール基又はケタール基を有する重合化合物の更に別のグループはジエノールエーテルにジオールを付加することにより得られる付加生成物である。

有利には式Ⅱに関連して挙げられているジオールが使用される。

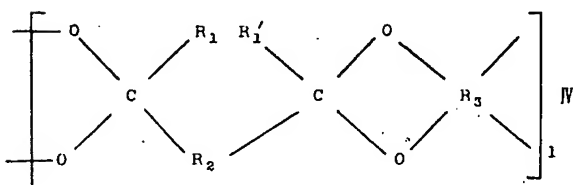
適当なジエノールエーテルは例えばアセチレンにジオールを付加することにより得られるジビニルエーテルである。その様な化合物は例えば"リービツヒス アナレン デル ケミー(Liebigs Annalen der Chemie)" 1956年第81巻601頁に記述されている。有利なジビニルエーテルの例としては以下の化合物が挙げられる：エチレングリコール、ブタン-1,4-ジオール及びヘキサン-1,6-ジオール-ジビニルエーテル、及びポリアルキレングリコールのジビニルエーテル；ジエチレングリコール-ジビニルエーテルが特に有利である。

一般式Ⅰに相当する単位を有する重合化合物の更に別のグループはヒドロキシアルキルエ

ノールエーテルの重付加により製造される一般式Ⅱに相当する繰返し単位を有する反応生成物である。これら出発物質は同じ分子中にカルボニル等価物とアルコール成分とを含有する。この場合には  $R_3$  が  $R_2$  又は  $R_1$  と結合して場合により置換されている環を形成することも可能である。

異なるヒドロキシアルキルエノールエーテルを使用する場合には、重付加反応によつて式Ⅱに相当する異なる単位の統計的連続生成物が生成する。

適当なヒドロキシアルキルエノールエーテルは例えば、"リービツヒス アナレン デル ケミー (Liebig's Annalen der Chemie)" 1956年第81巻601頁に記述されている。これは アルキン、有利にはアセチレンにジオールを付加することにより製造される。その様な化合物の適当な代表は例えば、ジエチレングリコールモノビニルエーテル及びトリエチレングリコールモノビニルエーテルである。



[式中: 1は1~40、有利には2~20の整数を表わし、 $R_1$  及び  $R_1'$  はH原子、アリール基又はアルキル基、有利には炭素原子数1~12のものを表わし、これは相互に結合して置換又は不置換環を形成することも出来る、 $R_2$  はアルキレン基、有利には炭素原子数1~16のもの、又はアリレン基を表わし、 $R_3$  は4価の脂肪族基を表わし、その遊離原子価はアセタール基と一緒に5-又は6員環が形成される様な距離で異なる炭素原子に結合している]の単位を含有する反応生成物である。ここでアリール基、アルキル基及びアルキレン基は式Ⅰに関連して挙げられているものが該当する。

上記のヒドロキシアルキルビニルエーテルは又、アルキレンジエノールエーテルに1,2-又は1,3-ジオール1モルを付加し、引続いて分子内再アセタール化を行い、その間にジオールに相当する1,3-ジオキソラン又は1,3-ジオキサンを分離する方法で、単離され得ない中間生成物の形で製造することも出来る。次いで酸性条件下でヒドロキシアルキルエノールエーテルを重付加してポリアセタールを形成する。同時に、生成した1,3-ジオキソラン又は1,3-ジオキサン及び少量のジオールを単離する。

一般式Ⅰに相当する繰返し単位を有する重合化合物の更に別のグループはジアルデヒド又はジケトン又はその合成等価物と4価のアルコールとの重縮合により製造される、一般式Ⅳ:

適当なジアルデヒド又はジケトン、又は合成等価物がそれから誘導されるジアルデヒド又はジケトンは例えば、マロンジアルデヒド、シクロヘキサ-1,4-ジオン又はアジピンジアルデヒドである。

適当な4価アルコールは例えば、2,2,5,5-テトラメチロール-シクロペンタノン及び2,2,6,6-テトラメチロール-シクロヘキサノンである。

上記の有利な重合体は容易に取得し得るアルデヒドとジオールとの重縮合により容易に、速やかに又非常に安価に得ることが出来る。アルデヒドの代りに相当するアセタール又はエノールエーテル、又はケトン又はそのケタール又は相当するエノールエーテルを使用することも出来る。

それはつまり実際上いずれのタイプのポリアセタール又はポリケタールもアルデヒド及びケトン又はその合成等価物とジオールとの重付加又は重縮合により製造出来ることを意味する。



その上例えば西ドイツ国特許公開公報第2519575号に記載の方法と同様にして、例えば高められた温度において更に再アセタール化を行うことにより、重合度を広範囲内で変化させることが可能である。

更に末端OH基を、OH基と反応可能な多官能性化合物例えばジイソシアネート又はジエポキシドと反応させることにより公知の仕方でポリアセタール又はポリケタールの分子量を増すことが出来る。

又使用される少量のジオールの代りにトリオール又はテトラオールを用いることによりポリアセタール及びポリケタールの分子構造を更に変化させることが出来る。その様にして重合体分子にある一定の度合枝分れを生じさせることにより露光域における溶解度と未露光域における溶解度との間の差異を所望の様に増すことが出来る。もちろん有枝重合体の溶解度は適当な溶剤中でのコーティング溶液を調製し得る程十分でなければならない。適当なトリオールは例

えばグリセロール、1,2,6-ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、1,4,7-トリヒドロキシ-ヘプタン及びそれらと酸化エチレンとの反応生成物である。

上記のアルデヒド及びケトン及び、それからその合成等価物が誘導されるアルデヒド及びケトン、及び多価アルコールは重付加又は重縮合の間困難を惹起させる様な置換分を含有するべきではない。

上記のアルデヒド又はケトン又はその合成等価物とジオールとの共重付加及び／又は重縮合により統計的構造を生じさせる他に、一般式Iに相当する繰返し単位を有する重合化合物に計画した構造を付与することも可能である。

これも種々の方法で達成することが出来る。例えばジアルデヒド又はジケトン、又はその合成等価物と多価アルコールとの上記の重縮合により得られる種々の“対称”物質の他に、種々の“非対称”物質も可能である。その様にして例えばアセチレン2モルにジオール1モルを付

加することにより得られるジビニルエーテルをジオールと例えば重付加することにより一般式Iに相当する繰返し単位を有する重合化合物を製造することが出来る。

一般式Iの繰返し単位を有する重合化合物は常にアルデヒド又はケトン、又はその複合物又は等価物とジオール又はジオールの相当する複合物とから誘導され得ることがその構造により明らかである。

一般式Iに相当する繰返し単位を有する重合化合物がアルデヒド及び／又はケトン、又はその合成等価物とジオールとの重付加及び／又は重縮合条件下での反応により得られるという記述はこのより広い意味で理解されるべきである。

本明細書中に詳述されている製法は式Iに相当する繰返し単位を有する重合化合物を製造するための実際に容易に実施出来る方法である。その他の方法については全般的に例えばホーベン-ワイル(Houben-Weyl)第14/2巻に包

含されている。

本発明によるポジティブ作業のコピー組成物を製造するためには、上記のポリアセタール及び／又はポリケタールを光化学作用下で及び／又は高エネルギー輻射、特に電子ビームの作用により酸を形成し得る物質と混合する。

有利にコピー組成物はその他に、有機溶剤中に溶解し有利には水に溶けない重合体結合剤を含有する。本発明によるコピー組成物用の現像液としてアルカリ性水溶液を有利に使用することが出来又このタイプの現像液は一般に有機溶剤に基づく現像液よりも有利であるから、アルカリ性水溶液中に溶解し得るか又は少なくとも膨潤し得る結合剤が有利である。

多くのポジティブコピー組成物用に適当であることが見出されているフェノール樹脂、特にノボラックが本発明によるコピー組成物用にも非常に適当で有利であることが立証された。これらの結合剤、特にホルムアルデヒド縮合成分として置換フェノール、例えばクレゾールを含有

するより高度に縮合した樹脂は現像の間層の露光域と未露光域との間の差を大きくするために寄与する。ノボラックは公知法で、そのヒドロキシル基の部分例えばクロル酢酸、イソシアネート、エポキシド又は無水カルボン酸と反応させることにより改質することが出来る。別のアルカリ可溶樹脂、例えば無水マレイン酸とステレンとの共重合体又は酢酸ビニルとクロトン酸との共重合体又はメタクリル酸メチルとメタクリル酸との共重合体等も結合剤として使用することが出来る。アルカリ可溶樹脂のタイプ及び量は組成物の使用目的によつて変えることが出来る。固体分含量30~90重量%、有利には55~85重量%の割合が有利である。その他に種々の他の樹脂を付加的に合体させることが出来、それらとしてはビニル重合体、例えばポリ酢酸ビニル、ポリアクリレート、ポリビニルエーテル及びポリビニルピロリドン—これらは又モノマーにより改質することが出来る—が有利である。その様な樹脂の最も有利な含有

割合は各場合の実際の要求性及び現像条件に及ぼす影響に依存して定められる。通常アルカリ可溶樹脂に対して20重量%を越えない。柔軟性、接着性、光沢等に関して特別の要求がある場合には、別の物質例えばポリグリコール、セルロース誘導体例えばエチルセルロース、湿潤剤、染料及び微粉状顔料を少量感光組成物に添加することが出来る。

非常に様々な公知化合物及び混合物例えばジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩及びヨードニウム塩又はハロゲン化合物、キノンジアジドスルホクロリド及び有機金属／有機ハロゲン化合物も輻射の間酸を形成又は分離する輻射線感受性成分として使用することが出来る。

適当なジアゾニウム塩は、ジアゾタイプ目的に適当であることが知られている、有用な吸収範囲300~800nmを有する化合物である。十分な貯蔵寿命を有することが知られている多くの適当なジアゾニウム化合物が実施例中に

挙げられている。塩基性置換分を有さない化合物が有利である。

通例上記のジアゾニウム、ホスホニウム、スルホニウム及びヨードニウム化合物は有機溶剤に可溶の塩の形で、通常錯酸例えば硼弗化水素酸、ヘキサフルオロリン酸、ヘキサフルオロアンチモン酸又はヘキサフルオロ砒酸との分離生成物として使用される。

又はポジティブ作業のキノンジアジドの誘導体を使用することも出来る。大抵の場合、ナフトキノンジアジドを露光することにより生成するインデンカルボン酸の作用は像に応じた申分のない差異をつくるために辛うじて十分である。このグループの化合物の中ナフトキノン-1,2-ジアジド-4-スルホクロリドが有利である。それというのもその露光の間3個の酸官能基が形成されて、これがポリアセタール及びポリケタールの分離の間比較的高度の増感を惹起させるからである。

原理的には遊離基形成性感光開始剤として知

られるすべての有機ハロゲン化合物、例えば炭素原子又は芳香族環に結合している1個以上のハロゲン原子を含有するものを、ハロゲン化水素酸を形成し得る含ハロゲン輻射線感受性化合物として使用することが出来る。その様な化合物の例は米国特許明細書第3515552号、同第3539489号及び同第3779778号及び西ドイツ国特許公開公報第2243621号に記述されている。本発明のポジティブ作業の層中でのこれらハロゲン含有化合物の効果はスペクトルにより影響を受けることが出来、又公知の増感剤を付加することにより増すことが出来る。

更にある一定の置換トリクロルメチルピロン、例えば西ドイツ国特許公開公報第2610842号に記述されているものを使用することも出来る。同一出願人の同日付け特許願(II)に記載の新規2-アリール-4,6-ビス-トリクロルメチル-8-トリアジンが実際に有利であることが見出された。

適当な開始剤の例は次の様である：

4-(ジ-n-プロピル-アミノ)-ベンゼン-ジアゾニウム-テトラフルオ硼酸塩、  
 4-p-トリルメルカプト-2,5-ジエトキシ-ベンゼン-ジアゾニウム-ヘキサフルオ硼酸塩、  
 4-p-トリルメルカプト-2,5-ジエトキシ-ベンゼン-ジアゾニウム-テトラフルオ硼酸塩、  
 ジフェニルアミン-4-ジアゾニウム硫酸塩、  
 4-メチル-6-トリクロルメチル-2-ピロン、  
 4-(3,4,5-トリメトキシ-ステリル)-6-トリクロルメチル-2-ピロン、  
 4-(4-メトキシ-ステリル)-6-(3,3-トリクロル-プロペニル)-2-ピロン、  
 2-トリクロルメチル-ベンズイミダゾール、  
 2-トリブロムメチル-キノリン、  
 2,4-ジメチル-1-トリブロムアセチル-

ベンゼン、

3-ニトロ-1-トリブロムアセチル-ベンゼン、  
 4-ジブロムアセチル-安息香酸、  
 1,4-ビス-ジブロムメチル-ベンゼン、  
 トリス-ジブロムメチル-s-トリアジン、  
 2-(6-メトキシ-ナフト-2-イル)-、  
 2-(ナフト-1-イル)-、  
 2-(ナフト-2-イル)-、  
 2-(4-エトキシエチル-ナフト-1-イル)-、  
 2-(ベンゾピラン-3-イル)-、  
 2-(4-メトキシ-アントラス-1-イル)-、  
 及び

2-(フェナントル-9-イル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-s-トリアジン  
 及び実施例中に挙げられている化合物。

開始剤の量はその化学的性質及び層の組成に依つて広範囲に変えることが出来る。固体分の

全重量に対して約0.1~約10重量%の範囲の量で良い結果が得られ、0.2~5重量%の量が有利である。特に1.0 $\mu$ mより厚い層の場合には酸供与体を比較的小量だけ層に添加することが推められる。

更に可溶性又は微粉状分散染料を感光組成物に添加することも出来、又使用目的によつて必要であるならば紫外線吸収剤を添加することも出来る。層中に含有される種々の成分の最も有利な量は予備テストにより容易に決定することが出来る。

本発明による組成物用の適当な溶剤はケトン例えばメチルエチルケトン、塩素化炭化水素例えばトリクロル-エチレン及び1,1,1-トリクロル-エタン、アルコール例えばn-プロパノール、エーテル例えばテトラヒドロフラン、アルコールエーテル例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、及びエステル例えば酢酸ブチルである。これらの溶剤の混合物も使用することが出来、又他の溶剤例えばアセトニ-

リル、ジオキサン又はジメチルホルムアミドも特別な目的のためには添加することが出来る。原理的には層の成分と不可逆反応を行わないあらゆる溶剤が適当である。

しかし溶剤を選択する場合には、実施するコーティング法、層の厚さ及び使用する乾燥装置を考慮に入れるべきである。テスト目的用に少量で調製される5 $\mu$ mまでの薄層は有利にウエーラーコーティング法により適用される。この様にして60 $\mu$ mよりも厚い層は40%までの濃度を有する溶液のシングル塗布により又はドクターナイフによる塗付により形成することが出来る。両面にコートすべき場合には、塗膜が速やかに乾燥する様に有利には低沸点溶剤を用いて、浸し塗り法を行うのが有利である。ウェブはローラー塗り法、スロットダイを用いる方法又は噴霧法によりコートされる。シート状物質例えば亜鉛プレート又は多層金属プレートはカーテンコーターを用いてコートすることが出来る。

他の公知のポジブ作業の層、特にオーナフトキノンジアジドを含有するものに比べて、本発明による感光組成物を用いる場合には比較的厚い層を製造する上により大きな利点が得られる。それというのも本発明による感光組成物の感光度は層厚への依存性が少ないからである。100 $\mu$ m以上の厚さの層を露光及び処理することが可能である。

10 $\mu$ m以上の比較的厚い層の場合の有利な支持体は転写層用の一時的支持体として用いられるプラスチックフィルムである。この目的用及び色試験フィルム用にはポリエステルフィルム例えばポリエチレンテレフタレートフィルムが有利である。しかしポリオレフィンフィルム例えばポリプロピレンフィルムも使用することが出来る。約10 $\mu$ m以下の厚さの層の場合には支持体として通常全層が使用される。オフセット印刷版を製造するためには、機械的又は電気化学的方法で粗面にされ、場合により陽極処理されたアルミニウムプレートを使用すること

が出来る。これは化学的方法により、例えばポリビニルホスホン酸、珪酸塩又は磷酸塩を用いて付加的に前処理することが出来る。銅及びクロム又は真鍮を含有し、最上層にクロムを配置した多層金属プレートも適当である。凸版印刷版として使用するためには、本発明による層を亜鉛プレート又はマグネシウムプレート、又はダウ式腐蝕のために適当なその市販微晶質合金又は蝕刻可能なプラスチック材例えばポリオキシメチレンに適用することが出来る。銅面又はニッケル面上へのその良好な接着性及び耐腐蝕性のために本発明による層は凹版印刷版及びスクリーン印刷版として使用するために適する。又本発明によるコピー組成物は化学ミリング用のフォトリソグレイとして使用することも出来る。

更に銅層を有する絶縁板からなる配線基板の片面又は両面に、又は接着促進剤で前処理されていることが出来るガラス又はセラミック材に、又はマイクロエレクトロニクスにおいて電子ビームによる潜像形成をするために適することが

見出されたシリコンのスライスに同コーティングを直接に又は転写支持体からの転写法により適用することが出来る。その他木材製品、繊維製品、及び投影により有利に潜像形成が行われアルカリ性現像剤に対して耐浸蝕性を有する多くの物質の表面にコートすることが可能である。

コート層を乾燥するためには常用の装置及び条件を使用することが出来、約100℃の温度及び120℃への短時間の加熱にすら同塗膜はその輻射線感受性を減ずることなく耐えられる。

本発明による物質を露光するためには、コピー用に常用される光源、すなわち管形電球、パルス式キセノン光源、ハロゲン化金属配合高圧水銀蒸気灯及び炭素弧光灯も使用することが出来る。その他感光性ポリアセタール及び／又はポリケタール層を常用の投影及び引伸し装置中で金属フィラメント灯の光に露光することも出来るし、又は常用の白熱電球の下で接触露光す

ることも出来る。更に干渉レーザービームを露光用に使用することも出来る。本発明の目的のためには十分なエネルギーの短波レーザー、例えば300~600nmを放射するアルゴンレーザー、クリプトン-イオンレーザー、染料レーザー及びヘリウム-カドミウムレーザーが適当であることが見出された。レーザービームは所与のプログラムによる線及び／又はスクリーン運動により当てられる。

更に別の可能性として、本発明による物質を電子ビームで照射することも出来る。本発明によるコピー組成物は多くの他の有機物質と同様に電子ビームにより完全に分解して架橋し得るから、溶剤により未露光域が除去された後で又は露光によつてオリジナル及び現像なしにネガティブ像が形成される。しかしより低い強度及び／又はより高い作業速度の電子ビームの場合には溶解度のより高い域が生じるという差異が形成される。すなわち層の照射域を現像液によつて除去することが出来る。本発明による層は通

常のナフトキノンジアジド層よりも電子ビームに対してずっと敏感であること及び実施例に記述されている様に比較的低エネルギー効率の広範囲の電子ビームを使用し得ることが見出された。最も有利な条件は予備テストにより容易に確めることが出来る。

像に合せた露光又は照射の後で本発明による層は市販のナフトキノンジアジド層及び耐蝕層用に使われているのと同じ現像剤によつて大体において除去することが出来る。つまり新規の層のコピー条件は公知の補助物質例えば現像液及びプログラム化スプレー現像装置に有利に適合させることが出来る。使用される現像水溶液は例えばアルカリ磷酸塩、アルカリ珪酸塩又はアルカリ水酸化物及び湿潤剤、及び少量の有機溶剤を含有することが出来る。ある場合には溶剤と水との混合物を現像用を使用することが出来る。最適の現像剤は使用する層と一緒に予備テストをすることにより決定することが出来る。必要の場合には現像工程を物理的手段によ

つて補助することが出来る。

焼付け作業の間の物理的強度及び洗い出し溶液、修正剤及び紫外線硬化性印刷インキに対する耐性を増すために、ジアゾ層に対して公知であり又例えば英国特許明細書第1154749号に記述されている様に、現像されたプレートと比較的高温で短時間加熱することが出来る。

本発明は又レリーフ像を形成するための方法にも関し、該方法は主成分として

- a) 化学線的作用下で酸を生成する化合物及び
  - b) その主鎖中に繰返しアセタール又はケタール部分を有し、現像液中でのその溶解度が酸的作用によつて上昇する有機重合化合物
- を含有する放射線感受性レコーディング物質を現像液中への層の溶解度が増加する程度に化学線に像に合せて露光し、次いで層の照射部分を現像液を用いて除去することからなる。本方法はアセタール又はケタール部分のアルコール成分の各 $\alpha$ -炭素原子が脂肪族である化合物b)を使用することを特徴とする。

本方法を実施するために電子ビームを使用する場合には、可視光線又は近紫外線のスペクトル範囲内で光感度を有する公知の光分解酸供与体の他に、その吸収範囲が電磁スペクトルの比較的短い波長範囲内にあり、従つて日光に対する感度が少ない酸供与体を使用することも可能である。これは本発明によるレコーディング物質を断光条件下で取扱う必要のないこと及びよりよい貯蔵性を達成し得るという利点を有する。

その様な開始剤の例は例えば、トリブロムメチルフェニルスルホン、2, 2', 4, 4', 6, 6'-ヘキサブロムジフェニルアミン、ペンタブロムエタン、2, 3, 4, 5-テトラクロロアニリン、ペンタエリトリール-テトラブロマイド、クロフエナー樹脂W、すなわち塩素化テルフェニル樹脂、又は塩素化パラフィンである。

以下に本発明によるコピー組成物の例を記述する。先ず、酸により分離され得る物質として

本発明によるコピー組成物中に使用するために適当であることが見出された一連の新規ポリアセタール及びポリケタールの製造について記述する。それらは化合物1~106の番号を付され、その番号で例中に記述される。

例中で重量部と容量部との比率はgとmlとの比率である。「g」及び「部」は他に記載のない限り重量による。第1表に記載の化合物1~46を製造するための一般指示A

反応条件下で不活性で、水と共沸混合物を生成する溶剤例えばベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム又は塩化メチレン中で、アルデヒドとジオールとを約1:1のモル比で、酸触媒例えば酸イオン交換体1~2重量%の存在下で反応水がもはや分離されなくなるまで還流下で沸点に加熱する。例えば炭酸ナトリウムを使用して中和した後で反応混合物を濾過して溶剤を分離する。100~150℃において高真空下で揮発性成分を除去した後で残留する高粘度の油状物は赤外線スペクトル中で大体におい

てヒドロキシル基又はカルボニル基を示さない。核磁気スペクトル中では第1表に記載されているアセタールプロトンの特性シグナルが見出される。

反応水を直接蒸留除去した場合にも上記の化合物が得られる。この場合には溶剤なしに作業すること（一般指示B）又は高沸点不活性溶剤例えばo-ジクロロベンゼンを使用することが可能である。又は溶剤が使用されず、反応温度が低い場合には、減圧下で反応水を除去することも可能である（一般指示C）。

第1表：一般式Ⅱに相当する化合物

化合物 No.	R <sub>1</sub>	R <sub>3</sub>	核磁気共鳴 アセタール プロトン δ (ppm) (CDCl <sub>3</sub> )	収 率 (理論値 に対する%)
1	イソプロピル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	4.15	52
2	n-ヘキシル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	4.56	78
3	n-ヘキシル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	4.54	73
4	イソプロピル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	4.18	74
5	イソプロピル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	4.17	66
6	イソプロピル	p-キシリレン	4.35	46
7	n-プロピル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	4.60	52
8	1-エチルプロピル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	4.41	45
9	1-エチルペンチル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	4.48	66
10	フェニル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	5.62	47
11	シクロヘキシル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	4.22	60
12	エチル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	4.50	71
13	n-ブチル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	4.57	80
14	イソプロピル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	4.07	87
15	3-シクロヘキセン-1-イル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	4.35	74
16	1-エチルプロピル	p-キシリレン	4.55	47
17	イソプロピル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -S-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	4.15	67

18	フェニル	p-キシリレン	5.71	78	36	トリシクロ-(4,3,1,0)- デシル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	4.33	87
19	フェニル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	5.45	66	37	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> - C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	4.35	64
20	エチル	1,4-シクロヘキセン	4.48	73	38	4-クロルフェニル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	5.74	66
21	エチル	1-エチルブチレン	4.37	88	39	3-クロルフェニル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	5.48	83
22	n-ウンデシル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	4.57	89	40	3-クロルフェニル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	5.61	81
23	エチル	1,4-ジメチルシクロヘキサン- 7,8-イレン	4.34	92	41	4-イソプロピルフェニル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	5.45	63
24	エチル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -C≡C-CH <sub>2</sub> - O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	4.56	61	42	1-プロペニル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	4.65	41
25	2,4-ジクロルフェニル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	6.11	70	43	エチル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	4.48	75
26	エチル	*)	4.37	91	44	トリシクロ-(4,3,1,0)- デシル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	4.21	43
27	n-ペンチル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	4.60	70	45	エチル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -	4.39	46
28	n-ノニル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	4.57	71	46	イソプロピル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	4.35	79
29	エチル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	4.50	43					
30	エチル	p-キシリレン	4.65	60					
31	2-フェニルエチル	p-キシリレン	4.70	49					
32	2-フェニルエチル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	4.60	82					
33	エチル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	4.51	51					
34	エチル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -	4.50	67					
35	エチル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	4.51	55					

\*) 4,8-ジメチルトリシクロ-(4,3,1,0)-デカン-  
11,12-イレン

第2表に記載の化合物No.47~63を製造す  
るための一般指示B

アセタール又はケタール及びジオールを約  
1:1のモル比で、酸触媒例えばメシチレン

第2表：一般式Ⅱaに相当する化合物

化合物 No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	収率 (理論値 に対する %)
47	フェニル	H-	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	80
48	トリクロルメチル	H-	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	40
49	1-エチル-ベンチル	H-	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	55
50	4-メトキシ-フェニル	H-	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	68
51	フェニル	メチル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	78
52	フェニル	フェニル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	80
53	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	78
54	メチル	p-トリル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	75
55	メチル	エチル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	79
56	n-ノニル	n-ノニル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	75
57	メチル	α-ナフチル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	92
58	フェニル	エチル	*)	75
59	エチル	エチル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	81
60	メチル	n-ベンチル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	61
61	イソプロピル	メチル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -	60

スルホン酸1~2重量%の存在下で、反応の間に形成された低沸点アルコールが完全に蒸留除去されるまで加熱する。不活性溶剤及び固体状の炭酸ナトリウムを添加した後で反応混合物を濾過して溶剤を分離する。100~150℃において高真空下で揮発性成分を除去した後で残留した高粘性の油状物は赤外線スペクトル中でヒドロキシル帯を示さない。

同化合物は又低温度において減圧下でか(一般指示C)又は比較的高温において高沸点不活性溶剤例えば。オジクロルベンゼンの存在下で低沸点アルコールを除去することによつても得ることが出来る。

62	フェニル	n-デシル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	92
63	n-ノニル	メチル	p-キシリレン	76

\*) 1,4-ジメチル-シクロヘキサン-7,8-イレン

第3表に記載の化合物No.64~83を製造するための一般指示C

ビニルエーテルとジオールとを約1:1のモル比で、酸触媒例えば硫酸水素カリウム1~2重量%の存在下で、室温又は僅かに高められた温度において2~3時間攪拌する。反応の間に遊離された低沸点アルコールを水流真空を用いて完全に除去する。不活性溶剤及び固体炭酸ナトリウムを添加した後で反応混合物を濾過して溶剤を分離する。高真空中で100~150℃において低沸点成分を除去した後で残留した高粘性の油状物は赤外線スペクトル中で事実上ヒドロキシル帯も二重結合域内の帯も示さない。核磁気共鳴スペクトル中ではビニルプロトンは消滅した。

上記の化合物は又溶剤の使用なしに(一般指示B)又は高沸点不活性溶剤例えば。オジクロルベンゼンの存在下で低沸点アルコールを直接蒸留除去することによつても得られる。

第3表：一般式Ⅱに相当する化合物

化合物 No.	R <sub>2</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	R <sub>3</sub>	収率 (理論値 に対する %)
64	n-プロピル	エチル	H-	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	70
65	n-プロピル	エチル	H-	p-キシリレン	76
66	n-プロピル	エチル	H-	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	88
67	n-プロピル	エチル	H-	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	91
68	n-プロピル	エチル	H-	1,4-ジメチル-シクロヘキサン-7,8-イレン	84
69	n-プロピル	エチル	H-	*)	96
70	メチル	フェニル	H-	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	85
71	H-	メチル	フェニル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	80
72	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		H-	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	61

73	$-(CH_2)_4-$	H-	p-キシリレン	78
74	$-(CH_2)_4-$	H-	1,4-ジメチル-シクロヘキサン-7,8-イレン	87
75	$-(CH_2)_4-$	H-	*)	98
76	$-(CH_2)_4-$	H-	$-(CH_2)_5-$	78
77	$-(CH_2)_4-$	H-	$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$	62
78	$-(CH_2)_4-$	メチル	$-(CH_2)_2-(OCH_2CH_2)_2-$	75
79	$-(CH_2)_3CH(CH_3)-$	メチル	p-キシリレン	63
80	$-(CH_2)_2CH(CH_3)CH_2-$	H-	$-(CH_2)_2-(OCH_2CH_2)_2$	63
81	$-(CH_2)_3-CH(CH_3)-$	H-	1,4-ジメチル-シクロヘキサン-7,8-イレン	94
82	2-第三-ブチル-ブチレン	H-	*)	72
83	$-(CH_2)_4-$	フェニル	$-(CH_2)_2-(OCH_2CH_2)_2$	84

\*) 4,8-ジメチル-トリシクロ-(4,3,1,0)-  
デカン-11,12-イレン

#### 化合物 84 ~ 93

第4表に記載の化合物 84 ~ 93 を製造するためには一般指示 A ~ C のいずれかを適用する。この化合物は縮合物である。式 I に

より表わされ、カルボニル成分又はその等価物とジオール成分とから製造される若くは統計的配分で存在する。反応体として使用した化合物は以下の様である：

化合物 84：ベンズアルデヒド及び2-エチル-ブチルアルデヒドとペンタン-1,5-ジオール

化合物 85：イソブチルアルデヒドとペンタン-1,5-ジオール及びジエチレングリコール

化合物 86：2-エチル-ブチルアルデヒド及びベンズアルデヒドとトリエチレングリコール及びペンタン-1,5-ジオール

化合物 87：ベンズアルデヒド及び2-エチル-ブチルアルデヒドとトリエチレングリコール

化合物 88：ベンズアルデヒド-ジエチルアセタール及び2-エチル-ヘキサール-ジエチルアセタールとペンタン-1,5-ジオール

化合物 89：シクロヘキサノン-ジエチルアセタール及びアニスアルデヒド-ジエチルアセタールとトリエチレングリコール

化合物 90：2-メトキシ-シクロヘキセンとトリエチレングリコール及びペンタン-1,5-ジオール

化合物 91：2-メトキシ-シクロヘキセン及び4-メトキシ-ヘプト-3-エンとp-キシリレングリコール

化合物 92：ベンズアルデヒド-ジエチルアセタール及び2-メトキシ-シクロヘキセンとトリエチレングリコール

化合物 93：エナントアルデヒド及びベンズアルデヒド-ジエチルアセタールとトリエチレングリコール



第4表: 一般式1に相当する化合物

化合物 No	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	収率 (理論値に 対する%)
84	フェニル	H-	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -O-	1-エチル-プロピル	H-	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -O-	68
85	H-	イソプロピル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -O-	H-	イソプロピル	-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> -	70
86	H-	1-エチル-プロピル	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -O-	フェニル	H-	-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> -	53
87	フェニル	H-	-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> -	H-	1-エチル-プロピル	-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> -	48
88	フェニル	H-	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -O-	1-エチル-ベンチル	H-	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -O-	73
89	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	p-メトキシフェニル	H-	-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> -	81
90	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -O-	84
91	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		p-キシリレンオキシ	n-プロピル	n-プロピル	p-キシリレンオキシ	51
92	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> -	H-	フェニル	-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> -	80
93	H-	フェニル	-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> -	n-ヘキシル	H-	-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> -	48

第5表に記載の化合物No 94~102を製造  
するための一般指示D

不活性溶剤例えば塩化メチレン中のジオールの溶液に、酸触媒例えば硫酸又はパートルエンスルホン酸1~2重量%の存在下で冷却しながら、等モル量のジビニルエーテルを注意深く滴加する。室温において3時間攪拌した後で、固体炭酸ナトリウムを添加して反応混合物を中和し、次いで濾過して溶剤を分離する。高真空中で100~150℃において揮発性成分を除去した後で残留した高粘性の油状物は赤外線スペクトル中で實際上ヒドロキシル帯も二重結合域中での帯も示さない。核磁気共鳴スペクトルはビニルプロトンを示さない。ポリアセタールの特性を示すアセタールプロトンシグナルは第5表に記載されている。

第5表：式1に相当する化合物

化合物 No.	R <sub>1</sub> =R <sub>4</sub>	R <sub>2</sub> =R <sub>5</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>6</sub>	核磁気共鳴 アセタール プロトン	収 率 (理論値に 対する%)
94	CH <sub>3</sub> -	H-	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	4.79	60
95	CH <sub>3</sub> -	H-	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	4.78	49
96	CH <sub>3</sub> -	H-	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	4.74	61
97	CH <sub>3</sub> -	H-	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	4.79	71
98	CH <sub>3</sub> -	H-	p-キシレン	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	4.86	68
99	CH <sub>3</sub> -	H-	1,4-シクロヘキサン	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	4.85	80
100	CH <sub>3</sub> -	H-	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	1,4-ジメチルシクロヘキサン-7,8-イレン	4.73	62
101	CH <sub>3</sub> -	H-	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	+	4.70	99
102	CH <sub>3</sub> -	H-	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	4.75	62

+) 4,8-ジメチルトリシクロ(4,3,1,0)-デカン-11,12-イレン

## 化合物No 103

濃硫酸2滴が添加されている塩化メチレン10ml中のプロパン-1,3-ジオール7.6gの溶液に、氷で冷却しながら、ジエチレングリコールジビニルエーテル15.8gを注意深く滴加する。同混合物を室温において2時間攪拌した後で塩化メチレンを更に40mlと固体炭酸ナトリウム1gを添加する。濾過し、有機相を濃縮することにより粗生成物が得られ、これはその揮発性成分の他にアセトアルデヒド-トリメチレンアセタールを含有する。高真空中で150℃において低沸点成分を除去した後で粘性油状物80gが残る。核磁気共鳴スペクトル中で得られたシグナル(<sup>1</sup>H NMR(CDC<sub>3</sub>, TMS): δ=4.82ppm(4重項、1アセタールプロトン)、δ=3.68ppm(単項、12メチレンプロトン)及びδ=1.34ppm(二重項、3メチルプロトン))はジエチレングリコールモノビニルエーテル重合体の繰返し単位に相当する。

例えばジエチレングリコールジビニルエーテ

ルをエチレングリコール、2,2-ジエチル-プロパン-1,3-ジオール及び2-エチル-2-ブチル-プロパン-1,3-ジオールと反応させることによつても同じ反応生成物が得られる。

## 化合物No 104~106

化合物No 104~106を製造するためには一般指示B又はCを以下のビス-アセタール又はビス-ケタール及びテトラ-(ヒドロキシアルキル)化合物に適用する：

化合物No 104： 2,2,5,5-テトラメチロール-シクロペンタノン及びシクロヘキサン-1,4-ジオン-テトラメチルケタール

化合物No 105： マロンジアルデヒド-テトラメチルアセタール及び2,2,5,5-テトラメチロール-シクロペンタノン

化合物No 106： アジピンジアルデヒド-テトラエチルアセタール及び2,2,5,5-テトラメチロール-シクロペンタノン

このすべての場合に、シクロペンタノン成

分から起因するカルボニル帯を示す重合体が得られる。更に別のカルボニル帯又はヒドロキシル帯はない。

## 例 1

本実施例は非常に様々なポリアセタール酸供与体化合物の、ポジチブ作業コピー組成物の成分としての適当性を示す。

以下の成分：

クレゾールホルムアルデヒドノボラック (DIN (ドイツ工業規格) 53181による毛管法によつて測定した融点 = 105 ~ 120°C)

	4.7	重量部
重合アセタール	1.4	重量部
酸供与体	0.23	重量部
クリスタルヴァイオレット	0.02	重量部
メチルエチルケトン	93.65	重量部

からなる溶液をブラッシングされたアルミニウムプレート上に1.2 mm厚さの層が得られる様にウアーラー法によりコーティングする。同プレートを5 kW ハロゲン化金属ランプの下で

110 cmの距離から7.5秒間像に合せて露光し、次いで下記の現像溶液A又はBのいずれかで現像する：

## 現像溶液 A

メタ珪酸ナトリウム・9H <sub>2</sub> O	5.5 %
三磷酸ナトリウム・12H <sub>2</sub> O	3.4 %
無水磷酸二水素ナトリウム	0.4 %
完全に脱塩された水	90.7 %

## 現像溶液 B

NaOH	0.6 %
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ・5H <sub>2</sub> O	0.5 %
n-ブタノール	1.0 %
完全に脱塩された水	97.9 %

下記の第6表に酸供与体化合物、使用した現像液及び現像時間を示す。すべての場合に原面のポジチブ像が得られ、実際の最高感光度はテスト版4及び版10において見られる。

第 6 表

版	化合物	酸 供 与 体	現像液	現像時間(秒)
1	5	2,5-ジエトキシ-4-(p-トリル-メルカプト)-ベンゼン ジアゾニウムヘキサフルオロ磷酸塩	A	20
2	5	1と同様であるが、テトラフルオロ磷酸塩の形	A	45
3	6	ナフトキノ(1,2)-ジアジド-(2)-4-スルホン酸クロライド	B	10
4	10	2-(4-エトキシナフト-1-イル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-s-トリアジン	A	20
5	13	2,5-ジエトキシ-4-(4-エトキシフェニル)-ベンゼン ジアゾニウムヘキサフルオロ磷酸塩	A	20
6	23	2-(3-メトキシナフト-2-イル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-s-トリアジン	B	75
7	96	4-(2,4-ジメトキシステリル)-6-トリクロルメチル-ビル-2-オン	A	30
8	99	後塩素化4-(4-メトキシステリル)-6-トリクロルメチル-ビル-2-オン	A	10
9	100	後塩素化4-(3,4-メチレンジオキシステリル)-6-トリクロルメチル-ビル-2-オン	A	50
10	43	2-(4,7-ジメトキシナフト-1-イル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-s-トリアジン	A	20

## 例 2

絶縁材(フェノール樹脂積層物)と35 μm厚さの銅箔とからなる混成物体に以下の組成の耐蝕層を設ける：

例1で使用されたノボラック 39重量部  
をエチレングリコールモノエチルエーテル 82重量部、酢酸ブチル 9重量部及びキシレン 9重量部からなる溶剤混合物 71重量部中に溶かし、

同溶液 84.2重量部  
を化合物版43 12.1重量部  
2-(4-メトキシステリル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-s-トリアジン

0.5重量部  
染料 "C.I. ソルヴェント ブルー (Solvent Blue) 16" 0.8重量部  
及び改質シリコングリコール(市販のコーティング補助物質) 2.4重量部

を溶かすために使用し、

同溶液 58.5重量部

を再び上記の溶剤混合物 4.1.5重量部  
に溶かす。

上記混成プレートはこの溶液中に浸し、40  
cm/分の速度で引上げる。同コーティングを1  
0.0℃において10分間乾燥することにより5  
μm厚さの層が形成される。この被覆プレート  
を、光源として例1に使用されたハロゲン化金  
属ランプを使用し、線画像を通し像に合せて7  
0秒間露光し、次いで例1に使用された現像液  
Bを噴霧することにより現像する。三塩化鉄溶  
液で腐蝕を行うことにより、耐蝕層で被覆され  
ている層の未露光域を侵すことなく、露出銅層  
を除去する。

適当な浴中で露出銅層上に鉛/錫層を電着さ  
せた点以外は上記の方法を繰返す。この耐蝕層  
もこの作業に対して抵抗性を有する。

#### 例 3

層厚の大きいポジティブ作業のホトレジストを  
製造するために、

例1で使用されたノボラック 29.64重量部

く。すなわちアセトンで耐蝕層を除去すること  
によつてステンシルを除去する。円筒形をこの  
方法で処理する場合にはロータリースクリーン  
印刷用の印刷版が形成される。

#### 例 4

ブラッシングされたアルミニウムプレートを

例1で使用されたノボラック 10.64重量部  
ポリアセタール又はポリケタール

3.20重量部

2-(4-(2-エトキシ-エトキシ)-ナ  
フト-1-イル)-4,6-ビスートリクロ  
ルメチル-スートリアジン 0.16重量部

をメチルエチルケトン 86.00重量部

に溶かした溶液に浸漬することによりコートす  
る。

浴から引上げ、溶剤を蒸発させた後で同プレ  
ートを熱風流中で20秒間乾燥し、次いで1mm  
厚さのガラス板で覆われた線原面の下で露光す  
る。露光装置は相互に4cmの間隔を置いて配置  
されている4個のTLAK 40 W/05型の蛍光

化合物 694

2-(4-メトキシナフト-1-イル)-4  
,6-ビスートリクロルメチル-スートリア  
ジン 0.12重量部

例2で使用されたコーティング補助物質

2.08重量部

をブタン-2-オン 59.27重量部

中に溶かす。

常用の電導性剝離層を備えたニッケルプレ  
ートにこの溶液をワイヤーバー640を用いてコ  
ートする。同コーティングを100℃において  
20分間乾燥する。乾燥層を5KWのハロゲン  
化金属ランプの光に110cmの距離から120  
秒間露光に合せて露光する。同プレートを例1で  
使用された現像液A中で振盪することにより、  
層の露光部分を2.5分間以内に溶かす。その様  
にして約60μm厚さの電鍍ステンシルが製造  
され、これを市販のスルファミン酸ニッケル浴  
中でニッケルスクリーンのウェブを形成するた  
めに使用する。電着工程終了後にメッシュを開

灯(フィリップス(Philips)社により製造)  
から構成される。管形ランプの周辺とプレート  
面との間の距離は約5cmであつた。種々のポリ  
アセタール及びポリケタールのために使用され  
た露光時間を下記の表に示す。

化合物	露光時間 (秒)	化合物	露光時間 (秒)
11	15	37	21
15	22	40	18
16	19	41	4
17	5	42	13
21	10	44	10
24	5	45	40
25	105	46	93
27	10	47	23
28	13	48	26
29	9	49	25
30	7	50	5
31	11	51	16
32	17	52	20
33	14	53	17
34	25	54	7
35	40	55	3

56	19	80	7
57	10	81	6
58	46	82	44
59	7	83	13
60	5	84	10
61	3	85	7
62	5	86	12
63	5	87	15
64	4	88	12
65	5	89	37
66	3	90	35
67	4	91	25
68	3	92	43
69	7	93	90
70	4	95	8
71	75	97	8
72	4	101	70
73	9	102	17
74	12	103	9
75	8	104	17
76	3	105	30
77	3	106	32
78	3		
79	10		

#### 例 6

オフセット印刷版を以下の様にして製造する：  
電解法で粗面にされ、陽極処理されたアルミニウム箔に下記のコーティング溶液をウーラー法（150回転/分）によりコートする：

メチルエチルケトン 94.6重量部  
例1で使用されたノボラック 4.0重量部  
化合物 Ⅷ 8 1.2重量部

例1で使用された酸供与体Ⅵ 4 0.2重量部  
クリスタル ユアイオレット 0.01重量部  
形成された層は約1.5～2.0g/㎡の乾燥重量を有する。この乾燥感光材を110cmの距離をおいた5KWのハロゲン化金属ランプを用いてポジティブ線及びスクリーン組合せ原面の下で20秒間露光する。露光後に強い青緑色コントラストを示す像が見える様になる。例1の現像液Aを現像用に使用する。層の露光域は30秒以内に溶解し去り、青色の未露光域が印刷ステンシルとして残る。

この方法で製造されたオフセット印刷版に常

特開昭53-133429(21)

このすべての場合に例1で使用された現像液Aで現像した後で原面のポジティブ像が形成される。

#### 例 5

例1で使用されたノボラックの代わりに、DIN（ドイツ工業規格）53181により測定した融点範囲110～120℃を有するフェノールホルムアルデヒドノボラックを同重量使用する点以外は例4の方法を繰返す：

化合物	露光時間（秒）
1	8
3	12
4	22
7	25
22	20
26	5
36	9
98	30
39	10

この場合にもコピー組成物はポジティブ作業である。

法で油性インキを付着させ、印刷機に締めつける。版を保存すべき場合には常用の保存剤で拭うことが出来る。110000プリント後に、150ドットスクリーンに損傷は認められなかったが、印刷を中止した。現像された印刷版を約230～240℃で後加熱することにより印刷運転時間を著しく増すことが出来る。

#### 例 7

この例では本発明によるコピー組成物の高度な熱安定性を、米国特許明細書第3779778号に記載のモノマービスアセタール化合物をベースとした相当するコピー版と比較して示す。熱安定性の不足はしばしば現像剤に対する抵抗性の減少として、すなわち現像の間の層の露光域と未露光域との間の差異が不十分であることに現われる。しかし熱安定性の不足によつて現像所製時間が著しく増加する場合の方が多い。極端な場合には常用の現像液中で層の露光域を溶解することがもはや不可能になる。シビアな熱応力が室温又はやや高められた温度に

第 7 表

モノマー 又は ポリマーアセタール	例1の 現像液	a: 加熱時間(分)		b: 現像(秒)		a		b	
		a	b	a	b	a	b	a	b
ビスフェノールA-ビス- テトラヒドロピラニル-エー テル	B	0	30	30	90	60	150	100	150
ジ-(4-ヒドロキシフェニ ル)-スルホン-ビス-テト ラヒドロピラニル-エーテル	B	0	40	30	180	60	210	100	210
3 化合物 第8	A	0	40	30	40	40	40	100	40
4 化合物 第9	A	0	15	30	15	60	15	100	15

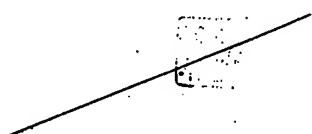
おける物質の保存性の迅速テストとして考慮される。

電解法で粗面にされ陽極処理された表面を有するアルミニウムプレートに以下の組成:

例1で使用されたノボラック	73.8%
モノマー又はポリマーアセタール	22.3%
例2で使用された酸供与体	3.7%
クリスタル ヴァイオレット	0.2%

をメチルエチルケトンに溶かした6%溶液をウーラーコーティング法により塗布し、約2μm厚さの被覆層を形成する。全プレートを乾燥機中で等しい時間100℃に加熱し、原面下で露光し、次いで現像する。

下記の第7表は熱応力の継続時間の函数としてのプレートの現像所要時間の変化を示す。



テスト第1及び2において例1の現像液Bの代わりに侵蝕性のより少ない現像液Aを使用する場合には、現像所要時間は更に著しく増す。

## 例 8

電解法で粗面にされ、陽極処理された表面を有するアルミニウムプレートをウーラーコーティング法により以下の組成:

例1で使用されたノボラック	4.7重量部
ポリマーアセタール	1.4重量部
酸供与体	0.23重量部

クリスタル ヴァイオレット	0.02重量部
ブタン-2-オン	93.05重量部

からなる溶液で約1.7μm厚さの乾燥層が形成される様にコートする。5μm直径のスポット上に光学的に焦点を合せたビームを有する25Wのアルゴン-イオンレーザーを用いて上記の層を像に合せて全スペクトル線にわたり照射する。レーザーのレコーディング速度を変えてポリアセタール/酸供与体配合物の感度を測定する。例1の現像液Aを使用する場合には、層の露光域は15~90秒以内で溶解し去る。未照射域に油性インキを塗布することによりレーザーのトレースを更に明白にすることが出来る。下記の最高レコーディング速度が観察された:

配 合 物	レコーディング 速度(m/秒)
化合物第9及び 2,5-ジエトキシ-4-p-トリルメルカプトベン ゼン-ジアゾニウム ヘキサフルオロ硫酸塩	100
化合物第19及び 2-(4-エトキシナフト-1-イル)-4,6-ビス- トリクロルメチル-s-トリアジン	75

化合物第12及び 4-(4-メトキシチリル)-6-トリクロルメチ ル-ビル-2-オン	45
--	----

## 例 9

この例は酸によつて分離され得る新規化合物を含有する層の電子ビームによる像形成を示す。

以下の組成物:

例1で使用されたノボラック	74.0%
ポリマーアセタール	22.0%
開始剤	3.8%
染料	0.2%

からなる約2μm厚さの層を11KV電子で照射し、照射域を第8表に記載の条件下で溶解化する。

第 8 表

化合物 第	開 始 剤	照射エネルギー (ジュール/cm <sup>2</sup> )	例1による 現像液	現像時間 (秒)
10	2-(p-メトキシチリル)- 4,6-ビス-トリクロルメチル -s-トリアジン	1-5 · 10 <sup>-2</sup>	A	45

10	2,5-ジエトキシ-4-p-トリルメルカプトベンゼン-ジアゾニウムヘキサフルオロ硼酸塩	$1-40 \cdot 10^{-2}$	A	45
12	2-(4-エトキシナフト-1-イル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-s-トリアジン	$1-15 \cdot 10^{-2}$	B	10
18	4-(2,4-ジメトキシ-スチリル)-6-トリクロルメチル-ビル-2-オン	$1-15 \cdot 10^{-2}$	A	45
19	2,5-ジエトキシ-4-p-トリルメルカプトベンゼン-ジアゾニウムヘキサフルオロ硼酸塩	$1-15 \cdot 10^{-2}$	B	15

スペクトルの比較的短い波長領域内で、すなわち可視光線領域を越えた領域内及び常用の光源の主輻射領域の外側域で吸収されるが、電子輻射の下で非常に活性のある酸供与体、例えばペンタブロムエタン及びトリス-トリブロムメチル-s-トリアジンを使用する場合にも類似の結果が得られる。

本方法は層を通常の日光の下で取扱得るといふ利点を有する。

#### 例 10

二軸方向に延伸され、熱固定された $25 \mu\text{m}$

トップコーティングで被覆することが出来る。

トップコーティングを除去した後でこのポジティブ作業の乾燥耐蝕層を、 $35 \mu\text{m}$ 厚さの銅層を片面又は両面に備えた絶縁材からなる予熱された清潔な支持体に市販の積層機を用いて積層することにより配線板を製造することが出来る。支持フィルムを剥離し、場合により乾燥してから、原面の下で5KWのハロゲン化金属ランプ( $110 \text{ cm}$ 距離、約100秒間)に露光し、例1で使用された現像液A—これに少量のブタノールを添加してもよい—を約2～4分間噴霧して現像することにより高品質の像形成された耐蝕層が得られる。これは例えば $\text{FeCl}_3$ を使用する蝕刻作業の間の条件に耐性を有するばかりでなく、通し孔印刷配線を製造するために使用される電気メッキ作業に対しても、特に銅層及びニッケル層が相前後して電気メッキされる場合に、耐性を有する。

#### 例 11

再引伸し版を製造するためには、

厚さのポリエチレンテレフタレートフィルムを、トリクロル酢酸10%、ポリビニルアルコール1%及び湿潤剤0.1%を含有する水溶液中に浸し、次いで同フィルムを $140^\circ\text{C}$ において2分間乾燥する。

ポジティブ作業の乾燥耐蝕層を製造するためには、その様に前処理されたポリエステルフィルムをメチルエチルケトン46重量部とジオキサン14重量部との混合物中に溶かした以下の成分：

例1で使用されたノボラック 28.6重量部  
化合物 Ⅱ 8.6重量部  
例3で使用された酸供与体 0.5重量部  
例2で使用されたコーティング補助物質

2.1重量部

染料としての“C.I. ソルグエント ブルー Ⅱ 16” 0.2重量部

の溶液でコートする。同被覆層は乾燥後に約 $40 \sim 50 \mu\text{m}$ の厚さを有する。換及び引掻きに対して保護するために、同層をポリエチレンの

例1で使用されたノボラック 4.0重量部  
化合物 Ⅱ 1.2重量部

2-(4-エトキシナフト-1-イル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-s-トリアジン 0.2重量部

クリスタル ヴァイオレット 0.01重量部  
をメチルエチルケトン94.6重量部に溶かし、同溶液をブラッシングされたアルミニウムプレート上にウアーラーコーティング法によりコートする。

その様に形成されたプレートを、150ワットのランプを備えているライツ(Leitz)社供給の投影機(Prado型、 $f=85 \text{ mm}$ 、1:25)を用い $65 \text{ cm}$ の距離から透明ポジティブの下で3分間露光する。例1に記載の現像液A中に浸すことにより透明ポジティブ上に黒白線画像の引伸ばされたコピーが60秒以内で得られ、その様に製造されたコピーは小型オフセット印刷機内で印刷することにより製版することが出来る。

化合物Ⅷ10の代りに等量の化合物Ⅷ14、  
19、8、38、20、94又は99を使用す  
ることによつても類似の結果が得られる。

第1頁の続き

⑫発 明 者 ハンス・ルツケルト  
ドイツ連邦共和国ナウロート・  
エルプセンアツカー21

代 理 人 弁 護 士 ローランド・ゾンデルホフ  
(ほか1名)